

23

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/13965 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61L 15/18, 15/60, 15/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07742

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. August 2000 (09.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 39 661.2 20. August 1999 (20.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREHM, Helmut [DE/DE]; Dachsstrasse 22, 47800 Krefeld (DE). HAREN, Jörg [DE/DE]; Robert-Reichling-Strasse 2, 47807 Krefeld (DE). ISSBERNER, Jörg [DE/DE]; Im Stilen Winkel 17, 47804 Krefeld (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, 47803 Krefeld (DE).

(74) Anwalt: WOLFF, Felix; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, 50668 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/13965 A1

(54) Title: WATER-ABSORBENT POLYMERS WITH COMPOUNDS HAVING A HOLLOW SPACE

(54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDE POLYMERE MIT HOHLRAUMVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to water and aqueous fluid-absorbing mediums based on polymers which are water-swellable, but not water-soluble wherein silicium-rich zeolites are bonded ionically and/or on the basis of mechanical inclusions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten auf Basis wasserquellbarer, aber nicht wasserlöslicher Polymere, in welche siliziumreiche Zeolithe ionisch und/oder aufgrund mechanischer Einschlüsse eingebunden sind.

Wasserabsorbierende Polymere mit Hohlräumverbindungen

Die Erfindung betrifft Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten auf Basis wasserquellbarer, aber nicht wasserlöslicher Polymere, in welche siliziumreiche Zeolithe ionisch und/oder aufgrund mechanischer Einschlüsse eingebunden sind.

Bei den kommerziell verfügbaren superabsorbierenden Polymeren handelt es sich im Wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren, vernetzte Stärke/Acrylsäure-Pfropfcopolymerisate, vernetzte hydrolysierte Stärke/Acrylnitril-Pfropfcopolymerisate, vernetztes Poly(maleinsäureanhydrid-co-isobutylen) oder Mischungen verschiedener vorgenannter vernetzter Polymere, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- und/oder Kalium-Ionen neutralisiert sind.

Solche Polymere finden ihren Einsatz z.B. in Hygieneartikeln, die Körperflüssigkeiten wie z.B. Urin oder Menstrualflüssigkeit aufsaugen können oder in Aufsaugkissen in Verpackungen für Lebensmittel. Dort nehmen sie unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut auf. Ferner ist es notwendig, daß die aufgenommene Flüssigkeitsmenge unter dem anwendungstypischen Druck zurückgehalten wird. Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre hinweg deutlich verändert.

Bisher wurde die Entwicklung von Superabsorbern besonders im Hinblick auf die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Druckstabilität forciert. Diese vernetzten Polymerisate auf Basis säuregruppenhaltiger Monomere werden durch die Verwendung eines oder mehrerer Vorvernetzer und/oder eines oder mehrerer Nachvernetzer erhalten und zeigen bislang nicht erreichte Eigenschaftskombinationen aus hoher Retention, hoher Absorption unter Druck, niedrigen löslichen Anteilen, schneller Flüssigkeitsaufnahme und hoher Permeabilität im gequollenem Zustand. Eingesetzt in Hygieneartikeln haben diese vernetzten Polymerisate den Vorteil, daß die ausgeschiedenen

Flüssigkeiten, einmal von dem Polymerisat aufgesogen, keinen Hautkontakt mehr herstellen können. Hautschädigungen wie z.B. Windeldermatitis können so im Wesentlichen vermieden werden. Dieser Komfort kann zusätzlich gesteigert werden, indem geruchsbelästigende Verbindungen absorbiert werden.

Laut Römpf Chemie Lexikon "unterliegt der Gehalt an Harn-Inhaltsstoffen und damit an geruchsbelästigenden Verbindungen physiologischen Schwankungen; manche Substanzen werden auch in tagesperiodisch wechselnden Konzentration ausgeschieden, so daß genauere Angaben über die Zusammensetzung des Harns sich stets auf den sog. 24-Stunden-Harn beziehen. Dieser enthält beim gesunden Erwachsenen z.B. Harnstoff (durchschnittlich 20 g), Harnsäure (0,5 g), Kreatinin (1,2 g), Ammoniak (0,5 g), Aminosäuren (2 g), Proteine (60 mg), reduzierende Substanzen (0,5 g, davon etwa 70 mg D-Glucose od. Harnzucker), Zitronensäure (0,5 g) u.a. org. Säuren sowie einige Vitamine (C, B₁₂ u.a.). An anorganischen Ionen liegen vor: Na⁺ (5,9 g), K⁺ (2,7 g), NH₄⁺ (0,8 g), Ca²⁺ (0,5 g), Mg²⁺ (0,4 g), Cl⁻ (8,9 g), PO₄³⁻ (4,1 g), SO₄²⁻ (2,4 g). Der Trockengehalt liegt zwischen 50 u. 72 g. Als flüchtige Komponenten des Harns wurden u.a. Alkylfurane, Ketone, Lactone, Pyrrol, Allylisothiocyanat und Dimethylsulfon erkannt. Es handelt sich bei den flüchtigen Komponenten meist um Moleküle mit einer Molmasse unter ca. 1000 g/mol, die einen hohen Dampfdruck aufweisen.

Flüchtige Komponenten des Harns wurden u. a. auch von A. Zlatkis et al. (Anal. Chem. Vol. 45, 763ff.) untersucht. Bekannt ist weiterhin, daß nach Verzehr von Spargel die Konzentration von organischen schwefelhaltigen Verbindungen im Humanurin zunimmt (R. H. Waring, Xenobiotika, Vol 17, 1363ff.). Bei Patienten, die bestimmten Diäten unterliegen, die bestimmte Medikamente einnehmen oder bei älteren Menschen mit nachlassender Nierenfunktion kann der Harn geruchsbelästigende Inhaltsstoffe mit sich führen. Bei Patienten mit Urin-Inkontinenz werden vermehrt Ureasen ausgeschieden, die den im Harn befindlichen Harnstoff umsetzen und so giftiges Ammoniak freisetzen. Bekannt ist ferner eine krankhafte Veränderung, die Fisch-Geruch-Syndrom genannt wird. Sie beruht auf vermehrter Ausscheidung von quartären Ammoniumverbindungen. Auch Menstrualflüssigkeit kann einen unangenehmen

Geruch bekommen. Dieser Geruch entsteht u. a. durch mikrobiellen Abbau von Proteinen, die ausgeschieden werden. Die typischen Geruchsstoffe in der Menstrualflüssigkeit und die durch den Abbau von Blutinhaltstoffen hervorgebrachten Gerüche unterscheiden sich nicht wesentlich von den Gerüchen, die im Harn vorkommenden Inhaltsstoffen. Es sind auch hier niedermolekulare Verbindungen mit einem Molgewicht von weniger als 1000 g/mol. Vorwiegend sind stickstoffhaltige Heterocyclen wie z.B. Pyrrol, Pyridin und deren Derivate zu nennen. Weiterhin sind Gerüche zu verzeichnen, die von Lebensmitteln ausgehen z.B. Fischgeruch (Amine).

Die Geruchskomponenten von vaginalen Sekretionen und Menstruationsflüssigkeit wurden von G. Huggins und G. Preti (Clinical Obstetrics and Gynecology, Vol. 24, No. 2, June 1981, 355-377) untersucht. Gefunden wurden niedrigmolekulare Substanzen mit einem Molgewicht unter 500 g/mol. Hervorzuheben sind hier Fettsäuren (z.B. Buttersäure, Isovaleriansäure) und einige aromatische Verbindungen wie z.B. Pyridin, Indol und Thymin, die besonders zum schlechten Geruch beitragen. Die Menge an flüchtigen Fettsäuren variiert über den Zeitraum des Menstruationszyklus (*Human Vaginal Secretions: Volatile Fatty Acid Content*, Richard P. Michael, R. W. Bonsall, Patricia Warner, *Science*, 27 December 1974, 1217-1219). Amine wurden in den Vaginal-Sekretionen und Menstruationsflüssigkeiten nicht gefunden. Dies liegt daran, daß der pH Wert der Sekretion bei einer gesunden Patientin im sauren Bereich liegt und dort allenfalls Ammoniumsalze vorliegen, die nicht flüchtig sind. Erst bei krankhaften Zuständen können durch bakteriellen Abbau vermehrt Proteine in Amine umgewandelt werden, die bei gleichzeitiger pH-Wert-Erhöhung in den Dampfraum gelangen.

Bisherige Ansätze, um z.B. bei Inkontinenzprodukten und Produkten für die Damenhygiene eine Geruchsverminderung zu erzielen, beruhen auf einer Reduzierung der freien Ammoniak-Konzentration. Dazu gibt es grundsätzlich zwei Ansätze: Verhinderung der zusätzlichen Ammoniak-Produktion aus Harnstoff-Abbau durch geeignete Urease-Hemmer (A. Norberg et al. *Gerontology*, 1984, 30, 261ff) oder durch Protonierung von freiem Ammoniak und Bindung desselben als Ammoniumsalz von Carboxylaten. Nachteilig ist bei

diesen Verfahren, daß sich im wesentlichen nur Ammoniak und andere stickstoffhaltige Komponenten kontrollieren lassen. Geruchsbelästigende Verbindungen ohne basische Gruppierungen, z.B. Thiole, werden weiterhin in den Dampfraum eintreten können.

Dem Fachmann ist bekannt, daß Zeolithe sehr gute Adsorptionseigenschaften aufweisen.

Zeolithe sind meist synthetische Verbindungen bestehend aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid und einer Anzahl an Metallionen. Ihre Zusammensetzung lautet $M_2/zO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, wobei M = ein- od. mehrwertiges Metall, H, Ammonium usw., z = Wertigkeit, x=1,8 bis ca. 12 u. y=0 bis ca. 8. Strukturell bestehen Zeolithe aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über Sauerstoff-Brücken verknüpft sind. Dabei entsteht ein Kanalsystem aus gleichgebauten und gleichgroßen untereinander verbundenen Hohlräumen. Entsprechend ihrer Porenöffnung werden die Zeolithe benannt, z. B. Zeolith A (4,2 Å), Zeolith X (7,4 Å). Beim Erhitzen geben die meisten Zeolithe ihr Wasser stetig und ohne Änderung der Kristallstruktur ab. Sie können dadurch andere Verbindungen aufnehmen und fungieren dann z.B. als Katalysatoren oder Ionenaustauscher. Zeolithe zeigen weiterhin auch eine Siebwirkung, indem sie Moleküle mit kleinerem Querschnitt als die Porenöffnungen in das Kanalsystem des Gitters aufnehmen. Größere Moleküle werden ausgeschlossen. Zum Ausgleich der negativen Ladung der AlO_4 -Tetraeder im Alumosilicatgerüst werden Kationen benötigt.

Die Synthese von Zeolithen wird u.a. sehr ausführlich in: *Zeolite Synthesis, ACS Symposium Series 398*, Eds. M. L. Ocelli und H. E. Robson (1989) Seiten 2-7 beschrieben. Die Synthese von hydrophoben Zeolithen mit einem Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis des Gerüstes von >100 und einer hohen hydrothermalen Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegenüber wässrigen alkalischen Lösungen wird in der Patentanmeldung DE 19532500A1 offenbart. Die Zeolithe weisen eine Korngröße von deutlich unter 150 µm auf.

Die Patentschrift US 4795482 lehrt den Gebrauch von hydrophoben Zeolithen zur Unterdrückung und Vermeidung von organischen Gerüchen. Die Messung der Abnahme der Gerüche erfolgte mittels Head-Space-Gaschromatographie.

Aus den Patentanmeldungen WO 91/12029 und WO 91/12031 ist bekannt, daß die in der US 4795482 beschriebenen oder auf ähnlichem Wege hergestellten hydrophoben Zeolithe in Kombination mit Superabsorbern eingesetzt werden können. Der Zeolith ist dabei "im wesentlichen" an den Superabsorber gebunden. Die so erhaltenen Komposite finden Verwendung in Hygieneartikeln wie, z.B. Windeln oder Damenbinden. Die Mischung wird erzeugt, indem im trockenen Zustand der Superabsorber mit dem Zeolith gemischt wird. Anschließend wird Wasser zugegeben, wobei ein Verklumpen der Partikel beobachtet wurde (WO 91/12031). Nach einem Trocknungsschritt kann die Mischung in Hygieneprodukte eingebracht werden. In der Patentanmeldung WO 91/12029 wird der Zeolith zusammen mit einem Bindemittel in Wasser dispergiert und in einem Coating-Prozeß auf den Superabsorber aufgebracht. Hierbei soll mindestens 20% Zeolith, bezogen auf den Superabsorber, verwendet werden.

Diese beiden Verfahrensweisen haben den Nachteil, daß die Bindung des Zeolith-Materials an das Polymere sehr schwach ist und es schon bei geringer mechanischer Belastung des Komposit zu einer Trennung und Entmischung von Superabsorber und Zeolith kommen kann. Solche mechanischen Belastungen treten z.B. bei der Förderung eines Superabsorbers und/oder eines superabsorbierende Polymere enthaltenden, absorbierenden Artikels auf. Neben der Entmischung treten dann noch die Probleme der Handhabung sehr feiner Partikel auf. Zusätzlich muß bei einer nachträglichen Behandlung des Superabsorbers mit wässrigen Dispersionen, die ggf. noch Bindemittel enthalten, mit einer Schädigung der Superabsorberstruktur und den damit verbundenen Quelleigenschaften gerechnet werden. Der hohe Anteil nichtquellbaren Zeolithmaterials im Superabsorberkomposit limitiert das Eigenschaftsprofil zusätzlich.

Aus den Patentanmeldungen EP 0 811 387A1 und EP 0 811 390A1 ist bekannt, daß Zeolithe mit einem Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis von 1-5 als Geruchsabsorber in Damenbinden verwendet werden können. Die nach der Schrift hergestellten Produkte wurden einem Praxistest unterworfen und die benutzten Produkte in einem Olfaktorischen Test-Panel mit Testkandidaten bewertet. Die in den o.g. Patentanmeldungen beschriebenen Trockenmischungen entmischen sich leicht. Darüber hinaus sind die in den Patentmeldungen gelehrt Mengen an benötigtem Zeolith sehr hoch, was sich nachteilig auf den Tragekomfort von Hygieneartikeln auswirkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein absorptionsfähiges Polymerisat für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, das eine Substanz aufweist, mit der geruchsbelästigende organische Verbindungen, wie sie z.B. im Harn oder anderen Ausscheidungsflüssigkeiten des Körpers vorkommen, gebunden werden, zur Verfügung zu stellen, bei dem:

- die im Anwendungsfall in den Dampfraum abgegebenen geruchsbelästigenden Stoffe deutlich reduziert werden,
- eine nahezu gleichmäßige Verteilung der geruchsbindenden Substanz in dem Absorptionsmittel vorliegt,
- eine Entmischung im Zustand vor und während der Anwendung möglichst vermieden wird,
- das Absorptionsmittel gute Retentions- und Quelleigenschaften unter Druck aufweist und
- die geruchsbindende Modifikation mit möglichst kleinen Mengen der geruchsbindenden Substanz sichergestellt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung der geruchsbindenden Absorptionsmittel zur Verfügung zu stellen, bei dem:

- insbesondere die Probleme beim Mischen von trockenen Substanzen, die sich hinsichtlich Teilchengöße wesentlich unterscheiden, wie z.B. Granulaten und Pulvern, vermieden werden,
- kein Staub entsteht und
- ein Verklumpen der Partikel während der Herstellung vermieden wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein absorptionsfähiges Polymerisat, aufgebaut aus vernetzten monoethylenisch ungesättigten, teilneutralisierten Säuregruppen tragenden Monomeren gelöst, das siliziumreiche Zeolithe ionisch oder mechanisch an- bzw. eingebunden enthält.

Siliziumreich im Sinne der Erfindung bedeutet, daß das Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis >10 , vorzugsweise >20 , besonders bevorzugt >50 , und ganz besonders bevorzugt >100 ist. Am meisten bevorzugt ist ein Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis > 500 .

Vernetzt im Sinne der Erfindung bedeutet, daß das Polymere vernetzt und/oder oberflächenvernetzt ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Zeolithe sind dealumiinierte, hydrophobe (organophile) Zeolith-Varianten mit einem Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis des Gerüstes von >10 , bevorzugt >20 , besonders bevorzugt >50 und ganz besonders bevorzugt >100 . Am meisten bevorzugt ist ein Verhältnis >500 . Die Einsatzmenge bezogen auf die Gesamtmenge an Adsorptionsmittel beträgt 0,01-10 Gew%, bevorzugt 0,1-5 Gew% und besonders bevorzugt 0,70-3 Gew%. Derartige Zeolithe werden z.B. von der Degussa AG unter dem Markennamen Flavith® oder von UOP unter der Bezeichnung Abscents® in den Handel gebracht. Flavith® ist in dem Produktmerkblatt KC-CZ 42-1-05-1098 T&D genauer gekennzeichnet. Dieses Produktmerkblatt wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

Für die Polymerisation des erfindungsgemäßen Polymerisates mit ggf. superabsorbierenden Eigenschaften kommen mehrere Verfahren in Frage, z.B. Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Patentliteratur weist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als

auch der Nachkatalysatoren auf. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4 286 082, DE 27 06 135, US 4 076 663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Diese Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, säuregruppen-enthaltenden, ungesättigten Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylessigsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze. Bevorzugt wird Acrylsäure sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und deren Gemische verwendet. Ferner ist es auch möglich Monomere zu verwenden, die erst nach der Polymerisation zu Säuregruppen hydrolysiert werden, wie es etwa mit der Nitrilgruppe möglich ist.

Zur Modifizierung der Polymereigenschaften können optional bis zu 30 Gew.% weitere, im wäßrigen Polymerisationsansatz lösliche Comonomere wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, (Meth)allylalkoholethoxylate und die Mono(Meth)acrylsäureester von Alkoholen oder Ethoxylaten verwendet werden.

Zusammen mit den o.g. Monomeren werden in geringen Anteilen vernetzende Monomere mit mehr als einer reaktionsfähigen Gruppe im Molekül mitpolymerisiert. Dabei entstehen teilvernetzte Polymerivate, die nicht mehr in Wasser löslich sondern nur quellbar sind. Als vernetzende Monomere seien beispielsweise bi- oder mehrfunktionelle Monomere, z.B. Amide wie das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid genannt, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzt, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten

Ether sowie Ester von Polyolen und alkoxylierten Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate z.B. Butandiol- oder Ethylenglycoldiacrylat, Polyglykol-di-(meth)acrylate, Trimethylolpropantriacrylat, Di- und Triacrylatester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten (ethoxylierten) Trimethylolpropans, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentaerythrit, sowie des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentaerythrins. Bevorzugt werden Triallylamin, Acrylate mehrwertiger Alkohole bzw. deren Alkoxylate und Methallylalkoholacrylate bzw. deren Alkoxylate verwendet. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0,01 bis 3,0 Gew.%, bevorzugt bei 0,05 bis 2,0 Gew.% und besonders bevorzugt bei 0,05 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

Vorzugsweise werden die sauren Monomeren neutralisiert. Die Neutralisation kann auf verschiedene Art und Weise durchgeführt werden. Zum einen kann die Polymerisation entsprechend der Lehre der US 4 654 039 direkt mit den sauren Monomeren durchgeführt werden, wobei die Neutralisation dann anschließend im Polymergel erfolgt. Diese Patentschrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

Zum anderen und bevorzugt werden die sauren Monomerbestandteile vor der Polymerisation zu 20-95%, bevorzugt 50-80% neutralisiert und liegen dann bereits zu Beginn der Polymerisation als Natrium-, Kalium und/oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation werden bevorzugt solche Basen eingesetzt, die keinen negativen Einfluß auf die spätere Polymerisation haben. Bevorzugt wird Natron- und/oder Kalilauge und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natronlauge, eingesetzt, wobei ein Zusatz von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumbicarbonat einen zusätzlichen positiven Effekt ausüben kann, wie die US 5 314 420 und die US 5 154 713 lehren. Diese teilneutralisierte Monomerlösung wird vor dem Start der Polymerisation bei der adiabatischen Lösungspolymerisation auf eine Temperatur von unter 30°C, bevorzugt unter 20°C heruntergekühlt. Diese Patentschriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Bei den anderen erwähnten Verfahren sind nach dem Stand der Technik auch andere Temperaturen bekannt und üblich.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können wasserlösliche Polymere als Ppropfgrundlage in Mengen bis zu 40 Gew.% enthalten. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische. Die Molekulargewichte der als Ppropfgrundlage zugesetzten Polymere müssen an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen angepaßt sein. So kann es z.B. im Falle einer wäßrigen Lösungspolymerisation aus Gründen der Viskosität der Polymerisatlösung erforderlich sein, nur niedrig- oder mittelmolekulare Polymere einzusetzen, wohingegen bei der Suspensionspolymerisation dieser Faktor eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure zu erhalten sind, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzliche Anteile von ppropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

Die Polymerisation kann durch verschiedene Bedingungen initiiert werden, wie z.B. durch Bestrahlung mit radioaktiven, elektromagnetischen oder ultravioletten Strahlen oder durch Redoxreaktion zweier Verbindungen, wie z.B. Natriumhydrogensulfit mit Kaliumpersulfat oder Ascorbinsäure mit Wasserstoffperoxid. Auch der thermisch ausgelöste Zerfall eines sogenannten Radikalstarters wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Natriumperoxidisulfat, t-Butylhydroperoxid oder Dibenzoylperoxid ist als Polymerisationsstart einsetzbar. Ferner ist die Kombination von mehreren der vorgenannten Methoden möglich.

Die Herstellung des Polymerisates geschieht prinzipiell nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird die teilneutralisierte Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart der Vernetzer und gegebenenfalls der Polymerzusätze durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert und bis zum Erreichen eines pulverförmigen, rieselfähigen Zustandes getrocknet und gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Patentliteratur weist sowohl ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse,

Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch eine Vielzahl von Nachvernetzungsmöglichkeiten aus. Typische Verfahren sind in den folgenden Schriften beschrieben: US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, DE 35 03 458, DE 35 44 770, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Diese Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Auch das inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren kann zur Herstellung des Polymerisates angewendet werden. In diesen Prozessen wird eine wässrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls nachträglich zugefügt. Die Zugabe von gegebenenfalls vorhandenen polymeren Pflanzgrundlagen erfolgt über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschließend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert sowie optional zerkleinert und bis zum Erreichen eines pulvelförmigen, rieselfähigen Zustandes getrocknet und gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden ggf. durch das Verfahren der nachträglichen Oberflächenvernetzung in ihrem Eigenschaftsprofil verbessert, insbesondere auch in ihrer Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, damit das bekannte Phänomen des "gel blocking" unterdrückt wird, bei dem angequollene Polymerteilchen miteinander verkleben und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung z.B. in der Windel behindern. Während der Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Superabsorbenteilchen mit Vernetzungsmitteln unter erhöhter Temperatur vernetzt. Verfahren zur Nachvernetzung sind in mehreren Schriften, wie z.B. der DE 40 20 780, der EP 317 106 und der WO 94/9043 beschrieben.

Die dem Fachmann z.B. aus der US 5 314 420, Seite 8, Zeile 3-45 bekannten Nachvernetzungsmittel können erfindungsgemäß alle vorteilhaft in Kombination

mit einem Vorvernetzer oder einer Kombination von Vernetzern eingesetzt werden. Die o.g. Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Die Verbindungen enthalten in der Regel mindestens zwei funktionelle Gruppen, die zur Reaktion mit Carbonsäure- oder Carboxylgruppen befähigt sind. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd- und Carbonatgruppen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polyole, Polyamine, Polyaminoalkohole, Polyepoxide und Alkylencarbonate eingesetzt. Insbesondere wird eines der folgenden Nachvernetzungsmittel eingesetzt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenglykol, Blockcopolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Trimethylolpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertes Pentaerythrit, Polyvinylalkol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat. Besonders bevorzugt wird mit Polyolen und Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel gearbeitet. Das Nachvernetzungsmittel wird in einer Menge von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf das nachzuvernetzende Polymer eingesetzt.

Vor der Nachvernetzung wird das Polymere vorzugsweise getrocknet, gemahlen und auf die für die jeweils anwendungstechnisch günstige Kornfraktion abgesiebt und dann der Nachvernetzungsreaktion zugeführt. In manchen Fällen hat es sich jedoch auch bewährt, die Nachvernetzer bereits vor der Trocknung des Polymergels bzw. vor der Zerkleinerung des teilweise oder überwiegend getrockneten Polymers zuzufügen. Eine erfindungsgemäß durchzuführende Nachvernetzung wird z.B. in der US 4 666 983 und der DE 40 20 780 beschrieben. Diese Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Der Zusatz der Nachvernetzer erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Nachvernetzungsmittel angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer,

Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer mit dem vorvernetzten Polymer vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 60 bis 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitdauer der Nacherhitzung ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Polymerisates infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird.

Für die Verarbeitung der Polymerisate werden je nach Anwendungsfall unterschiedliche Siebfraktionen eingesetzt, so z.B. für Windeln zwischen 100 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 150 und 850 µm. Diese Kornfraktion wird im allgemeinen durch Mahlung und Siebung vor und/oder nach der Nachvernetzung hergestellt.

Bei dem erfindungsgemäßen absorptionsfähigen Polymerisat für die Aufnahme von Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten ist die Zeolithkomponente durch die aufzusaugende Flüssigkeit nur noch in verminderterem Umfang extrahierbar bzw. im trockenen Zustand nur noch vermindert entmischbar. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß die Zeolithe durch die enge Verknüpfung mit dem vernetzten, Säuregruppen tragenden Polymerisat ihre Fähigkeit zur Geruchsbindung auch nicht teilweise einbüßen. Dadurch entsteht eine effektive Verringerung der Dampfraum-Konzentration von geruchsbelästigenden Stoffen. Die geruchsbindenden Sustanzen werden z.B. aus einer Suspension aufgebracht. Dadurch wird jegliches Staubproblem bei der Herstellung vermieden. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß auch die Zeolithe ihre Fähigkeit zur Geruchsaufnahme nicht verlieren, wenn sie aus einer wässrigen Suspension aufgetragen werden. Es hat sich ferner gezeigt, daß die übrigen Qualitätskriterien, die für Polymere mit superabsorbierenden Eigenschaften relevant sind, nämlich hohe Retention und Absorbtion gegen einen Druck durch die Aufbringung von Zeolith nicht nachteilig beeinflußt werden.

Das erfindungsgemäße Polymerisat ist hervorragend zur Einlagerung von Wirkstoffen geeignet, wobei diese Wirkstoffe im Anwendungsfall gegebenenfalls wieder kontrolliert abgegeben werden können. Die Haltbarkeit empfindlicher Wirkstoffe wird durch die Einlagerung in das erfindungsgemäße Polymerisat deutlich verbessert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen absorptionsfähigen Polymerisate.

Gemäß diesem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen absorptionsfähigen Polymerisates durch:

- radikalische Polymerisation einer wässrigen Lösung aus ethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden, gegebenenfalls teilneutralisierten Monomeren und vernetzenden Monomeren nach dem Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel,
- gegebenenfalls Isolierung,
- Zerkleinerung gefolgt von Trocknung, Mahlung,
- gegebenenfalls Siebung und
- Oberflächenvernetzung,

wobei der siliziumreiche Zeolith spätestens während der Oberflächenvernetzung des Polymerisates diesem zugesetzt wird.

Vorzugsweise erfolgt der Zusatz des Zeoliths in Suspension.

Siliziumreich im Sinne der Erfindung bedeutet, daß das Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis >10 , vorzugsweise >20 , besonders bevorzugt >50 , und ganz besonders bevorzugt >100 ist. Am meisten bevorzugt ist ein Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis > 500 .

Der Zeolith wird suspendiert angewendet. Eine bevorzugte flüssige Phase ist Wasser, jedoch kommen auch Gemische aus Wasser und organischen Lösemitteln zum Einsatz.

Die Zugabe des Zeolithes kann, wie unten dargestellt, erfindungsgemäß in verschiedenen Verfahrensstufen der Herstellung des pulverförmigen Polymerisates erfolgen. Durch das Aufbringen des Zeoliths aus einer wässrigen Suspension auf das Polymerisat vor oder während eines der Verfahrensschritte zu dessen Herstellung wird eine besonders effektive Bindung zwischen geruchabsorbierender Komponente und Polymerisat erreicht.

Der Zeolith wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens direkt in die wäßrige Monomerlösung vor der Polymerisation zugegeben. Wird das absorbierende Polymerisat durch Suspensionspolymerisation hergestellt, so ist es auch möglich, den Zeolith in der Ölphase ganz oder teilweise vorzulegen und die Monomerlösung dazu zu dosieren. Wird nur ein Teil des Zeoliths vorgelegt, so ist der Rest über die Monomerlösung einzutragen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zeolith suspendiert in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder deren Mischungen auf das zerkleinerte Polymergel aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt wird das Polymergel zumindest teilweise getrocknet und anschließend der Zeolith suspendiert in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder deren Mischungen auf das Pulver aufgetragen. Das resultierende Produkt kann als solches direkt getrocknet und oberflächenvernetzt werden.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zeolith in dem Verarbeitungsschritt der Nachvernetzung eingesetzt. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

Ebenfalls bevorzugt wird der Zeolith an mehreren Stellen des Herstellungsprozesses der absorbierenden Polymere eingebracht, um die Wirkung des Zeoliths zu optimieren und Synergien zu nutzen.

Gemäß einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen absorptionsfähigen Polymerisates durch:

- radikalische Polymerisation einer wässrigen Lösung aus ethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden, gegebenenfalls teilneutralisierten Monomeren und vernetzenden Monomeren nach dem Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel,
- gegebenenfalls Isolierung,
- Zerkleinerung gefolgt von Trocknung, Mahlung,
- gegebenenfalls Siebung,

wobei der siliziumreiche Zeolith dem Polymerisat zugesetzt wird, wenn dieses noch mindestens einen Wasserassergehalt von 10 Gew.% aufweist.

Vorzugsweise erfolgt der Zusatz des Zeoliths in Suspension.

Der Wassergehalt darf erfindungsgemäß vor der Zugabe des siliziumreichen Zeoliths nicht unter 10 Gew.% herabgesenkt worden sein, bevor der siliziumreiche Zeolith zugesetzt werden.

Vorzugsweise sollte der Wassergehalt vor der Zugabe des siliziumreichen Zeoliths nicht unter 30 Gew.%, besonders bevorzugt nicht unter 50 Gew.% und ganz besonders bevorzugt nicht unter 65 Gew.% herabgesenkt worden sein.

Die Zugabe des Zeolithes erfolgt vorzugsweise aus einer Suspension auf das Polymerisat.

Durch die erfindungsgemäßen Verfahren werden absorptionsfähige Polymerisate erhalten, in denen der Zeolith im synthetischen Polymer so eingebunden ist, daß der Zeolith auch nach mechanischer Belastung z.B. in einer Kugelmühle bei 95 UPM und 6 min nicht mehr vollständig vom Polymerisat

abzutrennen ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren lösen sich weniger als 80% in der Regel 40-60% der als Gesamtmenge auf das Polymerisat aufgebrachten Zeoliths nach einer solchen Belastung wieder ab.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen im Vergleich zu pulverförmigen Absorptionsmitteln ohne Zeolith eine bessere Aufnahme von geruchsbelästigenden Verbindungen auf.

Das erfindungsgemäße Polymerisat findet seinen Einsatz z.B. in Hygieneartikeln, die Körperflüssigkeiten wie z.B. Urin aufsaugen können oder im Verpackungsbereich von z.B. Fleisch und Fischprodukten. Dort nehmen sie unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin, Blut oder Fleischsaft auf. Diese Verwendungen sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden direkt als Pulver in die Konstruktionen zur Aufnahme von Flüssigkeiten eingearbeitet oder vorher in geschäumten oder nicht geschäumten Flächengebilden fixiert. Derartige Konstruktionen zur Aufnahme von Flüssigkeiten sind beispielsweise Baby Windeln, Inkontinenzprodukte oder saugfähige Einlagen in Verpackungseinheiten für Lebensmittel. Die Bindung des Zeolithes an das Polymerisat ist bei den erfindungsgemäßen absorbierenden Polymerisat offensichtlich so stark, daß auch bei mechanischer Belastung z.B. Förderung des absorbierenden Polymerisates keine wesentliche Trennung und Entmischung von Polymerisat und Zeolith beobachtbar ist und daher insbesondere die Probleme der Handhabung sehr feiner Partikel nicht auftauchen.

Vorteilhaft ist die weitere Verarbeitung des erfindungsgemäßen Polymerisates, da nach dem Stand der Technik eine getrennte gleichmäßige Dosierung von Superabsorber und Zeolith insbesondere bei kleinen Mengen Zeolith nicht erreicht werden kann. Das einfach dosierbare erfindungsgemäße Polymerisat gewährleistet eine gleichbleibende Konzentration von Polymerisat mit

superabsorbierenden Eigenschaften und geruchsbindender Komponente in absorbierenden Artikeln wie z.B. Damenbinden.

Darüber hinaus hat es sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel hervorragend zur Einlagerung von Wirkstoffen geeignet sind. Die Haltbarkeit empfindlicher Wirkstoffe, beispielsweise gegen oxidativen Abbau, wird durch die Einlagerung in die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel wesentlich verbessert.

Weiterhin findet das erfindungsgemäße Polymerisat Anwendung bei der Pflanzenaufzucht und bei der Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft. In der Pflanzenaufzucht sorgen die Polymerisate in der Nähe von Pflanzenwurzeln für eine ausreichende Zufuhr von Flüssigkeit und von zuvor eingelagerten Nährstoffen und sind in der Lage diese über einen längeren Zeitraum zu speichern und wieder freizusetzen.

Bei der Schädlingsbekämpfung lassen sich im Polymerisat Wirkstoffe einzeln oder in Kombination mehrerer Wirkstoffe einlagern, die dann im Anwendungsfall zeit- und mengenkontrolliert freigesetzt werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Es werden die Herstellung und die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert. Ferner werden die Prüfmethoden und die Vorschriften zur Bestimmung der Eigenschaften der Polymere mit superabsorbierenden Eigenschaften beschrieben.

Prüfmethoden:

Prüfmethode 1: Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 3 Minuten geschleudert und gewogen. Einen

Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat lässt man als Blindwert mitlaufen.

Retention = Auswaage-Blindwert/Einwaage [g/g]

Prüfmethode 2: Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP-Test, EP 0 339 461)

Die Aufnahme unter Druck (Druckbelastung 50 g/cm²) wird nach einer in der EP 0 339 461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt. Diese Schrift wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit Teil der Offenbarung. In einen Zylinder mit Siebboden werden ca. 0,9 g Superabsorber eingewogen. Die gleichmäßig aufgestreute Superabsorberlage wird mit einem Stempel belastet, der einen Druck von 50 g/cm² ausübt. Der zuvor gewogene Zylinder wird anschließend auf eine Glasfilterplatte gestellt, die sich in einer Schale mit 0,9%iger NaCl-Lösung befindet, deren Flüssigkeitsebene genau der Höhe der Filterplatte entspricht. Nachdem man die Zylindereinheit 1 Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung saugen gelassen hat, wird diese zurückgewogen und der AAP wie folgt berechnet:

AAP = Auswaage (Zylindereinheit + Superabsorber)-Einwaage (Zylindereinheit + vollgesogener Superabsorber) / Einwaage Superabsorber

Prüfmethode 3) Bestimmung der Aufnahme von geruchsbelästigenden Verbindungen

0,1g pulvelförmiges Absorptionsmittel werden mit 2 ml einer wässrigen Lösung (enthält 5 Gew.% Ethanol) der geruchsbelästigenden Verbindung versetzt und in einem 5 ml-fassenden Probengefäß verschlossen. Man lässt bei 23°C für 12h stehen und untersucht per Head-Space GC quantitativ den Gehalt der geruchsbelästigenden Verbindung im Dampfraum über der Flüssigkeit gegen eine Nullprobe.

Prüfmethode 4) Der Silizium-Gehalt der absorbierenden Polymere wird durch Umsetzung des Silicats zum Molybdänblau und anschließender photometrischer Analyse bestimmt. Silizium wird vorher durch alkalischen Aufschluß quantitativ in

Silikat überführt. (Photometrische Analyse, Autoren: B. Lange, Zdenek, J. Vejdelek, S., Ausgabe 1987, S. 383, VCH)

Beispiele:

Beispiel 1a)

Mit diesem Beispiel wird die Herstellung eines Polymerisatgels mit superabsorbierenden Eigenschaften erläutert.

Es wird eine Lösung aus 1300 g Acrylsäure, 2115,9 g dest. Wasser, 2,7 g Polyethylenglycolmonoallyetheracrylat und 1,25 g Polyethylenglycoldiacrylat angesetzt. Unter Röhren und Kühlen wird mit 899,10 g 50%-iger Natronlauge teilneutralisiert (Neutralisationsgrad (NG) = 60%). Die Lösung wird auf 7-8°C abgekühlt und mit Stickstoff für ca. 20 min. durchperlt. Anschließend gibt man 0,45 g Azo-bis(2-amodinopropan)dihydrochlorid gelöst in 22,5 g dest. Wasser, 1,35 g Natriumperoxodisulfat, gelöst in 25 g dest. Wasser, und 0,315 g Wasserstoffperoxid (35%-ig) gelöst in 22,5 g dest. Wasser hinzu. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,0675 g Ascorbinsäure gelöst in 9 g Wasser gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung stattfindet. Man erhält ein gelförmiges Produkt, dessen Weiterverarbeitung in den nachfolgenden Beispielen beschrieben wird.

Beispiel 1b)

Mit diesem Beispiel wird die Herstellung eines weiteren Polymerisatgels mit superabsorbierenden Eigenschaften erläutert.

Es wird eine Lösung aus 1300 g Acrylsäure, 2015,9 g dest. Wasser, 6,5 g Polyethylenglycolmonoallyetheracrylat und 3,9 g Polyethylenglycoldiacrylat angesetzt. Unter Röhren und Kühlen wird mit 997,10 g 50%-iger Natronlauge teilneutralisiert (NG = 70%). Die Lösung wird auf 7-8°C abgekühlt und mit Stickstoff für ca. 20 min. durchperlt. Anschließend gibt man 0,45 g Azo-bis(2-

amidinopropan)dihydrochlorid gelöst in 22,5 g dest. Wasser, 1,35 g Natriumperoxodisulfat, gelöst in 25 g dest. Wasser, und 0,315 g Wasserstoffperoxid (35%-ig) gelöst in 22,5 g dest. Wasser hinzu. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,0675 g Ascorbinsäure gelöst in 9 g Wasser gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung stattfindet. Man erhält ein gelförmiges Produkt, dessen Weiterverarbeitung in den nachfolgenden Beispielen beschrieben wird.

Beispiel 1c)

Mit diesem Beispiel wird die Herstellung eines anderen Polymerisatgels mit superabsorbierenden Eigenschaften erläutert.

Es wird eine Lösung aus 1300 g Acrylsäure, 2017,19 g dest. Wasser, 3,9 g Triallylamin als Vernetzer angesetzt. Unter Rühren und Kühlen wird mit 997,10 g 50%-iger Natronlauge teilneutralisiert (NG = 70%). Die Lösung wird auf 7-8°C abgekühlt und mit Stickstoff für ca. 20 min. durchperlt. Anschließend gibt man 0,45 g Azo-bis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid gelöst in 22,5 g dest. Wasser, 1,35 g Natriumperoxodisulfat, gelöst in 25 g dest. Wasser, und 0,315 g Wasserstoffperoxid (35%-ig) gelöst in 22,5 g dest. Wasser hinzu. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,0675 g Ascorbinsäure gelöst in 9 g Wasser gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung stattfindet. Man erhält ein gelförmiges Produkt, dessen Weiterverarbeitung in den nachfolgenden Beispielen beschrieben wird.

Beispiele 2)

500 g der aus den Beispielen 1b-c) erhaltenen Gele werden gewölft und mit der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Mengen einer Suspension von Flavith® S 108 (Degussa AG, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis ca. 500) bzw. Flavith® D (Degussa AG $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis ca. 56) oder Zeolith A ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis <5) in Wasser gleichmäßig besprüht und anschließend bis zu einem Restwassergehalt von <10% bei 150°C in einem Umlufttrockenschränk getrocknet. Bei den Beispielen e und f handelt es sich um Vergleichsbeispiele,

da es sich bei dem verwendeten Zeolith A nicht um einen siliziumreichen Zeolith handelt.

| Beispiel Bezeichnung. | Retention [g/g] | Flavith S108 Gew% | Flavith D Gew% | Zeolith A Gew% |
|--------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| 2a | 32,5* | 1 | 0 | 0 |
| 2b | 32,5* | 2 | 0 | 0 |
| 2c | 33,0* | 0 | 1 | 0 |
| 2d | 33,0* | 0 | 2 | 0 |
| 2e** | 31,0# | 0 | 0 | 1 |
| 2f** | 30,8# | 0 | 0 | 2 |

* Hydrogel erhalten aus Vergleichsbeispiel 1b

Hydrogel erhalten aus Vergleichsbeispiel 1c

** Vergleichsbeispiele

Beispiel 3

Bei diesem Beispiel werden die Retention und die Flüssigkeitsaufnahme unter Druck eines Polymers mit superabsorbierenden Eigenschaften in Abwesenheit von Zeolith untersucht.

50 g des getrockneten, gemahlenen und auf 150-850 µm abgesiebten Polymeren aus den Beispielen 1a-c) werden unter kräftigem Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat und 1,5 g Wasser in einem Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krups) gut durchmischt. Anschließend wird das benetzte Polymer für 30 Minuten in einem Ofen auf eine Temperatur von 180°C erhitzt.

| Beispiel Bezeichnung. | Retention [g/g] | AAP [g/g] |
|--------------------------|--------------------|--------------|
| 3a | 32,0 | 22,5 |
| 3b | 28,0 | 24,5 |
| 3c | 27,0 | 23,5 |

Beispiel 4)

Bei diesem Beispiel erfolgt die Oberflächenvernetzung nach der Zugabe von Zeolith.

50 g der getrockneten, gemahlenen und auf 150-850 μm abgesiebten Polymeren aus Beispiel 2a-f) werden jeweils einzeln unter kräftigen Durchmischen mit einer Lösung aus Ethylenkarbonat (EC) und Wasser in einem Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krups) gut durchmischt. Die Lösung enthält 0,25 g EC pro 1,8 g Wasser. Anschließend wird das benetzte Polymer für 30 Minuten in einem Ofen auf 170°C erhitzt.

| Beispiel Bezeichnung. | Retention [g/g] | AAP [g/g] |
|--------------------------|--------------------|--------------|
| 4a | 27,5 | 24,5 |
| 4b | 27,5 | 24,5 |
| 4c | 28,0 | 24,0 |
| 4d | 27,5 | 24,0 |
| 4e** | 27 | 23,5 |
| 4f** | 26,5 | 23,5 |

** Vergleichsbeispiel

Beispiel 5)

Bei diesem Beispiel erfolgt die Zugabe von Zeolith während der Oberflächenvernetzung.

50 g des gewölften, getrockneten, gemahlenen und auf 150-850 µm abgesiebten Polymeren aus Beispiel 1a) werden unter kräftigen Durchmischen mit einer Lösung aus 0,25 g Ethylencarbonat, 1,5 g Wasser und mit der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Menge (Angabe in %Trockensubstanz bezogen auf Acrylsäure) Flavith® S 108 (Degussa AG) als Suspension in einem Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krups) gut durchmischt. Anschließend wird das benetzte Polymer für 30 Minuten in einem Ofen auf eine Temperatur von 180°C erhitzt.

| Beispiel Bezeichnung. | Retention [g/g] | AAP [g/g] | Flavith S Gew% |
|--------------------------|--------------------|--------------|-------------------|
| 5a | 30,6 | 22,5 | 1% |
| 5b | 29,7 | 21,8 | 2% |

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Retention bzw. die Flüssigkeitsaufnahme unter Druck im Vergleich zu Beispiel 3 sich nur unwesentlich, im Rahmen der Meßgenauigkeit, verändert hat.

Vergleichsbeispiel 3a) (analog zu WO 91/12029)

10 g Methylcellulose (Walocel VP-M 20678) werden mit 40 g Flavith® S108 und 190 g Wasser mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsmixers dispergiert und anschließend in einem Labormischer mit 50 g eines handelsüblichen Superabsorbers (Favor® SXM 6860 der Firma Stockhausen) gemischt und in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C und konstantem Luftstrom für 20 min getrocknet.

Vergleichsbeispiel 3b) (analog zu WO 91/12029)

0,25 g Methylcellulose (Walocel VP-M 20678) werden mit 1 g Flavith® S108 und 5 g Wasser mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsmixers dispergiert und anschließend in einem Labormischer mit 50 g eines handelsüblichen Superabsorbers (Favor® SXM 6860 der Firma Stockhausen) gemischt und in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C und konstantem Luftstrom für 20 min getrocknet.

| Bezeichnung | TB [g/g] | AAP [g/g] |
|-------------|----------|-----------|
| V3a | 20,5 | 9,0 |
| V3b | 29,0 | 18,4 |
| SXM 6860 | 31,0 | 24,0 |

Neben der drastisch verschlechterten Leistung insbesondere bei der Absorptionsfähigkeit unter Druck verglichen mit SXM 6860, zeigt sich die Instabilität des Komposit-Materials bereits durch eine starke Staubentwicklung bei Mischung oder Förderung des Materials.

Vergleichsbeispiel 4)

Bei diesem Beispiel erfolgt der Zusatz von Zeolith nach der Oberflächenvernetzung. 50 g des aus Beispiel 4) erhaltenen Produktes werden mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Menge an Zeolith (Flavith® S108, Fa. Degussa-Huels), suspendiert in Wasser unter guter Durchmischung besprüht. Das Produkt wird im Trockenschrank bis auf einen Restwassergehalt von <4% getrocknet.

| Bezeichnung | Flavith S108 [%] |
|-------------|------------------|
| V4a | 2 |
| V4b | 1 |

Beispiel 6)

Das aus Vergleichsbeispiel 3) und 4) erhaltene Produkt wird gesiebt und die Fraktion mit einer Korngröße von 150-850 µm einem Kugelmühlenstabilitätstest unterzogen. Dabei wird das Produkt 6 Minuten bei 95 Upm in der Kugelmühle belastet. Das aus Beispiel 2b erhaltene Produkt wurde ebenfalls demselben Kugelmühlenstabilitätstest unterzogen. Die Produkte wurden erneut gesiebt und die Fraktion mit einer Korngröße von <150 µm nach Prüfmethode 4 auf den Siliziumgehalt untersucht. Da der eingesetzte Zeolith eine Korngröße von deutlich unter 150 µm aufweist, lässt sich mit dieser Methode ermitteln wieviel Zeolith am Polymer mit superabsorbierenden Eigenschaften gebunden oder eingeschlossen ist. Für die Proben wurden folgende Mengen an Silizium bezogen auf die Gesamtmenge Trockensubstanz gefunden:

| Produkt aus Beispiel | Kugel-mühlen-test | SiO ₂ -Gehalt [%] | Theoretischer SiO ₂ -Gehalt* [%] |
|--|-------------------|------------------------------|---|
| Vergleichsbeispiel nach Beispiel 1 der WO 91/12031** | Ja | 5,2 | 2% |
| Vergleichbeispiel V3a | Nein | 79,9 | 40 |
| Vergleichbeispiel V3a | Ja | 79,1 | 40 |
| Vergleichbeispiel V3b | Nein | 5,3 | 2 |
| Vergleichbeispiel V3b | Ja | 3,2 | 2 |
| 2b | Ja | 1,7 | 2 |

| | | | |
|---------------------------|----|-----|---|
| Vergleichsbeispiel V4a | Ja | 2,9 | 2 |
|---------------------------|----|-----|---|

- * bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Polymers mit superabsorbierenden Eigenschaften
- ** 50 g SAP (Superabsorber der Firma Stockhausen (FAVOR® SXM 6860) und 1 g Flavith® S108 wurden mit einem Küchenmixer der Firma Krups gemischt. Nach Zugabe von 15 g Wasser wurde ein Verklumpen des Materials beobachtet. Trocknung 120 min. bei 60 °C

Es ist klar zu erkennen, daß die erfindungsgemäßen Produkte in der Fraktion der Partikel <150 µm deutlich weniger Silizium aufweisen als ein nach dem Stand der Technik hergestelltes Produkt. Dies belegt, daß die Anbindung des Zeolithen an das Polymer bei den erfindungsgemäßen Produkten deutlich stärker ist. Auch die in Anlehnung an die Patentschrift WO 91/12029 bzw. WO 91/12031 hergestellten Komposit-Materialien sind deutlich instabiler als die erfindungsgemäßen Produkte, was durch den erhöhten SiO₂-Gehalt im Feinstaub vor und nach dem Kugelmühlenstabilitätstest belegt wird. Insbesondere wird deutlich, daß es durch Verfahren gemäß Stand der Technik nicht möglich ist, derart große Mengen Zeolith effektiv zu binden, da ein großer Anteil des hydrophoben Zeoliths nach der Herstellung noch separiert vom Superabsorbermaterial vorliegt. Durch mechanische Belastung des Materials lösen sich zusätzliche große Mengen des Zeolithen, gekennzeichnet durch den hohen Siliziumdioxidgehalt im Feinstaub nach Kugelmühlenbelastung. Vergleichsbeispiel V4a belegt, daß auch bei Verwendung geringer Mengen Zeolith (2%) die Anbindung bei Verfahren gemäß dem Stand der Technik deutlich schlechter ist, als im erfindungsgemäßen Verfahren (Bsp. 2b).

Beispiel 7

Bei diesem Beispiel wurde die Verminderung der Dampfraumkonzentration geruchsbelästigender Verbindungen untersucht.

Bei der Messung der geruchsbelästigenden Stoffe wurde als Blindprobe gemäß Prüfvorschrift 2) ein Polymer ohne Zeolith untersucht und die gefundene Dampfraum-Konzentration der geruchsbelästigenden Substanz mit 100% gleichgesetzt. Anschließend wurden Zeolithhaltige Proben untersucht und die Dampfraum-Konzentration der geruchsbelästigenden Substanz bestimmt. Die Angabe in der rechten Spalte errechnet sich nach: 100*(gefundene Menge Geruchssubstanz aus Zeolith-haltigem Polymer/ gefundene Menge Geruchssubstanz aus Zeolith-freiem Polymer).

Dotierung mit Furfurylmercaptan und Ethylfuran:

| Polymer gemäß Beispiel | Abnahme der Konz. von Furfurylmercaptan im Dampfraum [%] | Abnahme der Konz. von Ethylfuran im Dampfraum [%] |
|------------------------|--|---|
| 4a | 69,0 | 82,0 |
| 4b | 89,0 | 93,0 |
| 4c | 40 | - |
| 4d | 66 | - |
| 4e | Abnahme <5% | Abnahme <5%- |
| 4f | Abnahme <5% | Abnahme <5%- |
| 5g | 91,9 | - |
| 5h | 99,1 | - |

nicht gemessen

Die erfindungsgemäßen absorptionsfähigen Polymerisate zeigen eine deutliche Aufnahme von geruchsbelästigenden Substanzen.

Die Vergleichsbeispiele zeigen, daß Zeolithe mit niedrigem Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis zu keiner befriedigenden Abnahme der Dampfraumkonzentration geruchsbelästigender Stoffe führen.

Um dies zusätzlich zu untermauern, wurde ein handelsüblicher Superabsorber FAVOR® der Firma Stockhausen mit 2 Gew% von verschiedenen hydrophilen

Zeolithen (A, P, X) mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von <5 trocken innig vermischt und die Abnahme von Geruchsstoffen untersucht.

Es konnte keine Konzentrationsabnahme an Geruchsstoffen in dem Dampfraum über der Probe im Vergleich zu einer Probe ohne Zeolith gefunden werden.

Patentansprüche:

1. Absorptionsfähiges, vernetztes Polymerisat für Wasser oder wässrige Körperflüssigkeiten, auf Basis von gegebenenfalls teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat siliziumreiche Zeolithe mindestens teilweise ionisch gebunden oder darin eingeschlossen enthält.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 0,01-10 Gew.%, bevorzugt 0,1-5 Gew.% und besonders bevorzugt 0,7-3 Gew.% siliziumreiche Zeolithe enthält.
3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der siliziumreiche Zeolith ein Siliziumdioxid/Aluminiumoxid-Verhältnis des Gerüstes von >20, bevorzugt >50, besonders bevorzugt >100 und ganz besonders bevorzugt > 500 hat.
4. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bis zu 30% aus weiteren monoethylenisch ungesättigten von den Säuregruppen tragenden Monomeren unterschiedlichen Monomeren aufgebaut ist.
5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 40 Gew.% eines wasserlöslichen, natürlichen oder synthetischen Polymeren ein- und/oder copolymerisiert enthält.
6. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, einer Vernetzerkomponente beschichtet wurde, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen in der Oberflächenschicht der Polymerpartikel reagiert und eine Vernetzung bewirkt.
7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 6, durch radikalische Polymerisation einer wäßrigen Lösung aus

ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden, gegebenenfalls teilneutralisierten Monomeren gegebenfalls bis zu 30 Gew% weiteren monoethylenisch ungesättigten Comonomeren, vernetzenden Monomeren, und gegebenenfalls bis zu 40 Gew% eines wasserlöslichen natürlichen oder synthetischen Polymeren nach dem Verfahren einer Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel, gegebenfalls Isolierung, Zerkleinerung gefolgt von Trocknung, Mahlung/Siebung und Oberflächennachvernetzung, dadurch gekennzeichnet, daß der siliziumreiche Zeolith spätestens während einer Oberflächenvernetzung des Polymerisats diesem zugesetzt wird, vorzugsweise in Suspension.

8. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 6, durch radikalische Polymerisation einer wäßrigen Lösung aus ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden, gegebenenfalls teilneutralisierten Monomeren gegebenfalls bis zu 30 Gew% weiteren monoethylenisch ungesättigten Comonomeren, vernetzenden Monomeren, und gegebenenfalls bis zu 40 Gew% eines wasserlöslichen natürlichen oder synthetischen Polymeren nach dem Verfahren einer Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel, gegebenfalls Isolierung, Zerkleinerung gefolgt von Trocknung, Mahlung/Siebung, dadurch gekennzeichnet, daß der siliziumreiche Zeolith dem Polymerisat bei einem Wassergehalt von > 10 Gew.% zugesetzt wird, vorzugsweise in Suspension.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt > 30, vorzugsweise > 50 und ganz besonders bevorzugt > 65 Gew.% beträgt.

10. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur verbesserten Aufnahme von Gerüchen aus Körperflüssigkeiten.

11. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Absorptionsmittel für wäßrige Flüssigkeiten vorzugsweise in Konstruktionen

zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in geschäumten und nicht
geschäumten Flächengebilden, in Verpackungsmaterialien, bei der
Pflanzenaufzucht und als Bodenverbesserungsmittel.

12. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1-6 in Hygieneartikeln.
13. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Trägersubstanz und/oder Stabilisator für Wirkstoffe, insbesondere für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die gegebenenfalls retardiert abgegeben werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 00/07742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L15/18 A61L15/60 A61L15/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | EP 0 799 861 A (UNICHARM CORP ;SANYO CHEMICAL IND LTD (JP)) 8 October 1997 (1997-10-08) page 3, line 47 - last line example 2 claims | 1-13 |
| X | WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 (1991-08-22) cited in the application page 14, line 17 -page 16, line 6 page 26, line 22 - last line example I claims 1-5,7-9 | 1,3-5, 10-13 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 December 2000

29/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/07742

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | <p>WO 95 26207 A (RICERCHE FATER P & G S P A CEN ;GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5 October 1995 (1995-10-05) page 6, last paragraph page 16, line 20" - last line page, 20 "Samples" 1,4,5</p> <p>-----</p> | 1,3,5, 10-13 |
| X | <p>WO 99 30754 A (DIVO MICHAEL ;CARLUCCI GIOVANNI (IT); GAGLIARDI IVANO (IT); PROCTE) 24 June 1999 (1999-06-24) page 6, line 3 - line 5 example 1 claims</p> <p>-----</p> | 1,3,5, 10-13 |
| A | <p>ANON: "FLAVITH - ein neues Kunststoffadditiv zur Entfernung unerwünschter Geruchs- und Geschmackstoffe" CHEMISCHE TECHNIK, vol. 50, no. 6, 1998, page 328 XP002155592 Leipzig the whole document</p> <p>-----</p> | 1,13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07742

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| EP 0799861 A | 08-10-1997 | JP | 8176338 A | 09-07-1996 |
| | | US | 5980879 A | 09-11-1999 |
| | | WO | 9619539 A | 27-06-1996 |
| WO 9112031 A | 22-08-1991 | AU | 7259791 A | 03-09-1991 |
| | | CN | 1054903 A | 02-10-1991 |
| | | FI | 923595 A | 11-08-1992 |
| | | PT | 96733 A | 29-11-1991 |
| WO 9526207 A | 05-10-1995 | IT | T0940227 A | 25-09-1995 |
| | | AU | 700284 B | 24-12-1998 |
| | | AU | 2214495 A | 17-10-1995 |
| | | CA | 2186218 A | 05-10-1995 |
| | | EP | 0751791 A | 08-01-1997 |
| | | JP | 10501433 T | 10-02-1998 |
| | | US | 6096299 A | 01-08-2000 |
| WO 9930754 A | 24-06-1999 | EP | 0933086 A | 04-08-1999 |
| | | AU | 1812299 A | 05-07-1999 |
| | | EP | 1042017 A | 11-10-2000 |
| | | ZA | 9811581 A | 18-06-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. **tales Aktenzeichen**

PCT/EP 00/07742

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L15/18 A61L15/60 A61L15/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 799 861 A (UNICHARM CORP. ;SANYO CHEMICAL IND LTD (JP)) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) Seite 3, Zeile 47 - letzte Zeile Beispiel 2 Ansprüche | 1-13 |
| X | WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1991 (1991-08-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 17 -Seite 16, Zeile 6 Seite 26, Zeile 22 - letzte Zeile Beispiel I Ansprüche 1-5,7-9 | 1,3-5, 10-13 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. Dezember 2000

29/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr. sales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07742

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 95 26207 A (RICERCHE FATER P & G S P A, CEN ;GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5. Oktober 1995 (1995-10-05) Seite 6, letzter Absatz Seite 16, Zeile 20 - letzte Zeile Seite 20 "Samples" 1,4,5 _____ | 1,3,5, 10-13 |
| X | WO 99 30754 A (DIVO MICHAEL ;CARLUCCI GIOVANNI (IT); GAGLIARDI IVANO (IT); PROCTE) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Seite 6, Zeile 3 - Zeile 5 Beispiel 1 Ansprüche _____ | 1,3,5, 10-13 |
| A | ANON: "FLAVITH - ein neues Kunststoffadditiv zur Entfernung unerwünschter Geruchs- und Geschmackstoffe" CHEMISCHE TECHNIK, Bd. '50, Nr. 6, 1998, Seite 328 XP002155592 Leipzig das ganze Dokument _____ | 1,13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern als Aktenzeichen

PCT/EP 00/07742

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| EP 0799861 A | 08-10-1997 | JP | 8176338 A | 09-07-1996 |
| | | US | 5980879 A | 09-11-1999 |
| | | WO | 9619539 A | 27-06-1996 |
| WO 9112031 A | 22-08-1991 | AU | 7259791 A | 03-09-1991 |
| | | CN | 1054903 A | 02-10-1991 |
| | | FI | 923595 A | 11-08-1992 |
| | | PT | 96733 A | 29-11-1991 |
| WO 9526207 A | 05-10-1995 | IT | T0940227 A | 25-09-1995 |
| | | AU | 700284 B | 24-12-1998 |
| | | AU | 2214495 A | 17-10-1995 |
| | | CA | 2186218 A | 05-10-1995 |
| | | EP | 0751791 A | 08-01-1997 |
| | | JP | 10501433 T | 10-02-1998 |
| | | US | 6096299 A | 01-08-2000 |
| WO 9930754 A | 24-06-1999 | EP | 0933086 A | 04-08-1999 |
| | | AU | 1812299 A | 05-07-1999 |
| | | EP | 1042017 A | 11-10-2000 |
| | | ZA | 9811581 A | 18-06-1999 |